



(10) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 100 58 290 A 1

(5) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 K 5/315**  
C 08 K 5/07  
C 08 K 5/101  
C 08 J 5/10

DE 100 58 290 A 1

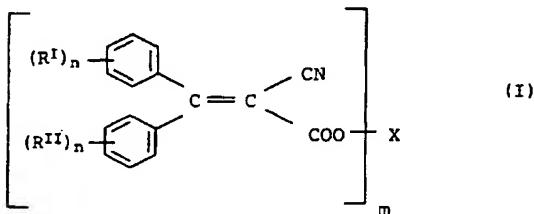
(21) Aktenzeichen: 100 58 290.7  
(22) Anmeldetag: 23. 11. 2000  
(23) Offenlegungstag: 29. 5. 2002

(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

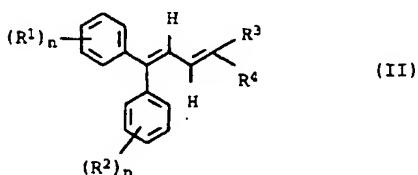
(72) Erfinder:  
Haremza, Sylke, Dr., 69151 Neckargemünd, DE;  
Appel, Manfred, 76829 Landau, DE; Trauth, Hubert,  
67373 Dudenhofen, DE; Hofmann, Erik, 67258  
Heßheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

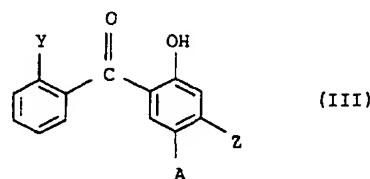
- (54) Verfahren zur Stabilisierung von Polyolefinen  
(55) Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind und die gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisiert sind, bei dem man dem Polyolefin Lichtstabilisatoren zufügt, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den nachstehenden Verbindungen a) bis d)  
a) Cyanoacrylsäureestern der Formel I



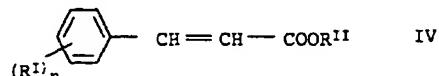
b) 4,4-Diarylbutadienen der Formel II



c) Benzophenonen der Formel III



d) Zimtsäureestern der Formel IV



wobei die Variablen die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben.

DE 100 58 290 A 1

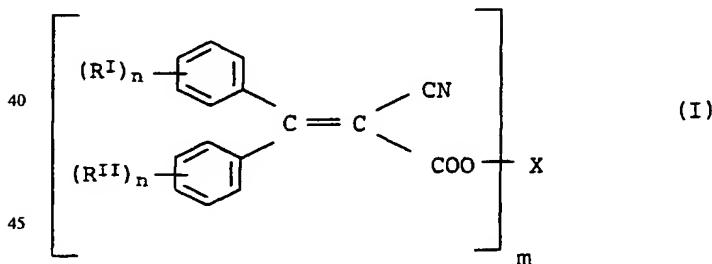
# DE 100 58 290 A 1

## Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind, und die gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisiert sind, bei dem man dem Polyolefin Lichtstabilisatoren zufügt.
- [0002] Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Verminderung der Vergilbung von gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisierten Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind.
- [0003] Außerdem betrifft die Erfindung bei Einwirkung von Wasser vergilbungsbeständige, gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisierte Polyolefine, sowie Formkörper, Folien und Schäume aus diesen Polyolefinen.
- [0004] Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung von Lichtstabilisatoren in Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind.
- [0005] Polyolefine, insbesondere die Homo- und Copolymeren des Ethylen und des Propylen, werden üblicherweise gegen sichtbares und ultraviolettes (UV) Licht stabilisiert, um der Schädigung des Polymeren durch Photooxidation entgegenzuwirken. 1988 wurden ca. 75% der in Kunststoffen verwendeten Lichtstabilisatoren (Lichtschutzmittel) in Polyolefinen eingesetzt (R. Gächter, H. Müller, Plastics Additives Handbook, 4. Aufl., Hanser Verlag München 1993, Neudruck 1996, S. 130).
- [0006] Polyolefine, die Lichtstabilisatoren enthalten und die Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind, zeigen üblicherweise eine im Laufe der Zeit zunehmende Vergilbung: die anfangs opake, weiße oder helle Eigenfarbe verändert sich unter der Einwirkung von Wasser nach gelblich bis bräunlich. Diese Vergilbung ist aus ästhetischen Gründen unerwünscht.
- [0007] Es bestand die Aufgabe den geschilderten Nachteilen abzuhelfen. Insbesondere bestand die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem gegen Licht stabilisierte Polyolefine erhältlich sind, die unter der Einwirkung von Wasser deutlich weniger vergilben als die gegen Licht stabilisierten Polyolefine des Standes der Technik.
- [0008] Außerdem bestand die Aufgabe, gegen Licht stabilisierte Polyolefine bereitzustellen, die in Wasser eine deutlich geringere Vergilbung zeigen als die bekannten stabilisierten Polyolefine.
- [0009] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen gefunden. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den nachstehenden Verbindungen a) bis d)

35

a) Cyanoacrylsäureestern der Formel I



mit

R¹ und R² Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,

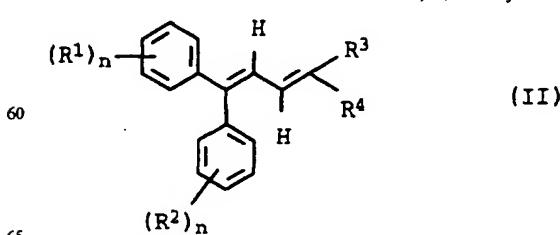
X Ethyl, 2-Ethylhexyl, Pentaerythrityl, Propan-1,2,3-triy, Polyalkylenglycolrest,

n ganze Zahl von 0 bis 3,

m ganze Zahl von 1 bis 4,

55

b) 4,4-Diarylbutadienen der Formel II



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-

# DE 100 58 290 A 1

$C_{20}$ -Alkoxy carbonyl,  $C_1-C_{12}$ -Alkylamino,  $C_1-C_{12}$ -Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

$R^3$  Wasserstoff,  $COOR^5$ ,  $COR^5$ ,  $CONR^5R^6$ ,  $CN$ ,  $O=S(-R^5)=O$ ,  $O=S(-OR^5)=O$ ,  $R^7O-P(-OR^8)=O$ ,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_7-C_{10}$ -Bicycloalkyl,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkenyl,  $C_7-C_{10}$ -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

$R^4$   $COOR^6$ ,  $COR^6$ ,  $CONR^5R^6$ ,  $CN$ ,  $O=S(-R^6)=O$ ,  $O=S(-OR^6)=O$ ,  $R^7O-P(-OR^8)=O$   $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_7-C_{10}$ -Bicycloalkyl,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkenyl,  $C_7-C_{10}$ -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

$R^5$  bis  $R^8$  Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_7-C_{10}$ -Bicycloalkyl,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkenyl,  $C_7-C_{10}$ -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3,

wobei die Variablen  $R^3$  bis  $R^8$  untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann,

5

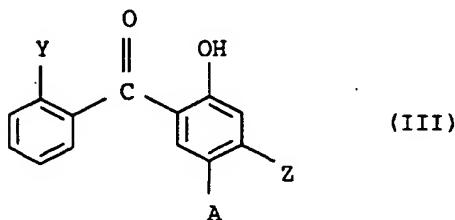
10

15

20

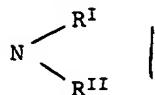
25

## c) Benzophenonen der Formel III



mit

Y Wasserstoff,  $COOR^I$  oder OH, Z  $OR^I$  oder



A Wasserstoff oder  $SO_3H$ ,

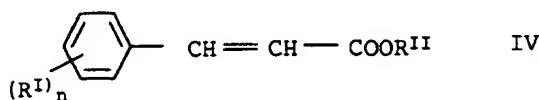
wobei  $R^I$  und  $R^{II}$  die bei a) angegebene Bedeutung haben, und

30

35

35

## d) Zimtsäureestern der Formel IV



40

wobei  $R^I$ ,  $R^{II}$  und n die bei a) angegebene Bedeutung haben.

[0010] Außerdem wurde das eingangs definierte Verfahren zur Verminderung der Vergilbung gefunden. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den Verbindungen wie oben definiert unter a) bis d).

45

[0011] Weiterhin betrifft die Erfindung die eingangs definierten Polyolefine, enthaltend als Lichtstabilisatoren mindestens eine der Verbindungen a) bis d) wie oben definiert, sowie Formkörper, Folien und Schäume aus diesem Polyolefinen.

50

[0012] Schließlich betrifft die Erfindung die eingangs genannte Verwendung von Lichtstabilisatoren, wobei diese ausgewählt sind aus den Verbindungen a) bis d) wie oben definiert.

55

[0013] Wasser umfasst Wasser aller Art, insbesondere Trinkwasser, Abwasser von Haushalten und Gewerbebetrieben, destilliertes, entionisiertes und vollentsalztes Wasser, Regenwasser, Grundwasser, Wasser der Oberflächengewässer (Flüsse, Seen), Meerwasser, Quellwasser sowie Mineral- und Heilwasser.

60

[0014] Als Polyolefine sind alle Polymeren aus Olefinen geeignet, insbesondere Polymere von Ethylen, Propylen, But-1-en, Isobutylene und 4-Methylpenten.

55

[0015] Unter Polymeren sollen sowohl Homopolymere, als auch Copolymeren aus einem der genannten Monomere als Hauptmonomer und anderen Monomeren als Comonomere, verstanden werden.

60

[0016] Bevorzugte Polyolefine sind die Homopolymere und Copolymeren des Ethylen sowie die Homopolymere und Copolymeren des Propylen.

## Ethylen-Polymeren

[0017] Geeignete Polyethylen (PE)-Homopolymere sind z. B.:

65

- PE-LD (LD = low density), erhältlich nach dem Hochdruckverfahren (ICT) bei 1000 bis 3000 bar und 150 bis 300°C mit Sauerstoff oder Peroxiden als Katalysatoren in Autoklavnen oder Rohrreaktoren. Stark verzweigt mit unterschiedlich langen Verzweigungen, Kristallinität 40 bis 50%, Dichte 0,915 bis 0,935 g/cm<sup>3</sup>, mittlere Molmasse bis

# DE 100 58 290 A 1

600 000 g/mol.

– PE-LLD (LLD = linear low density), erhältlich mit Metallkomplex-Katalysatoren im Niederdruckverfahren aus der Gasphase, aus einer Lösung (z. B. Benzin), in einer Suspension oder mit einem modifizierten Hochdruckverfahren. Schwach verzweigt mit in sich unverzweigten Seitenketten, Molmassen höher als bei PE-LD.

5 – PE-HD (HD = high density), erhältlich nach dem Mitteldruck-(Phillips) und Niederdruck-(Ziegler)-Verfahren. Nach Phillips bei 30 bis 40 bar, 85 bis 180°C, Chromoxid als Katalysator, Molmassen etwa 50 000 g/mol. Nach Ziegler bei 1 bis 50 bar, 20 bis 150°C, Titanhalide, Titanester oder Aluminiumalkyle als Katalysatoren, Molmasse etwa 200 000 bis 400 000 g/mol. Durchführung in Suspension, Lösung, Gasphase oder Masse. Sehr schwach verzweigt, Kristallinität 60 bis 80%, Dichte 0,942 bis 0,965 g/cm<sup>3</sup>.

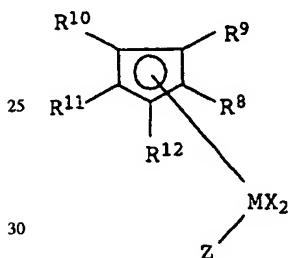
10 – PE-HD-HMw (HMW = high molecular weight), erhältlich nach Ziegler-, Phillips- oder Gasphasenmethode. Hohe Dichte und hohe Molmasse.

– PE-HD-UHMW (UHMW = ultra high molecular weight) erhältlich mit modifizierten Ziegler-Katalysator, Molmasse 3 000 000 bis 6 000 000 g/mol.

15 [0018] Besonders geeignet ist Polyethylen, das in einem Gasphasenwirbelbettverfahren unter Verwendung von (üblicherweise geträgerten) Katalysatoren hergestellt wird, z. B. Lupolen® (Elenac).

[0019] Besonders bevorzugt ist Polyethylen, das unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren hergestellt wird. Derartiges Polyethylen ist z. B. als Luflexen® (Elenac) im Handel erhältlich. Das Metallocen-Katalysatorsystem wird nachfolgend näher beschrieben.

20 [0020] Als Metallocenkomplexe eignen sich beispielsweise folgende Verbindungen der allgemeinen Formel:



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

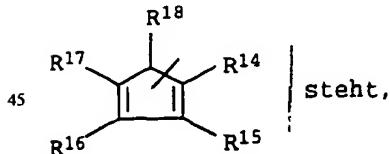
M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

35 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl,

R<sup>8</sup> bis R<sup>12</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können oder Si(R<sup>13</sup>)<sub>3</sub> mit

R<sup>13</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub> bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

40 Z für x oder



50 steht,

wobei die Reste

R<sup>14</sup> bis R<sup>18</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>19</sup>)<sub>3</sub> mit

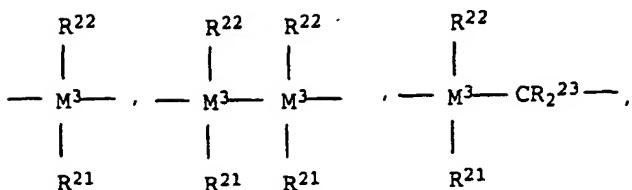
R<sup>19</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

55 oder wobei die Reste R<sup>11</sup> und Z gemeinsam eine Gruppierung -R<sup>20</sup>-Abilden, in der

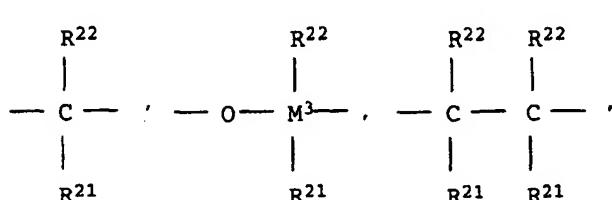
60

65

DE 100 58 290 A 1



5



10

15

= BR<sup>22</sup>, = A1R<sup>22</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, =  
NR<sup>22</sup>, = CO, = PR<sup>22</sup> oder = P(O)R<sup>22</sup> ist,

20

wobei R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> und R<sup>23</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und M<sup>3</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist,

25

A-O-, S-, > NR<sup>24</sup> oder > PR<sup>24</sup> bedeuten, mit

30

R<sup>24</sup> C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>25</sup>)<sub>3</sub>,

R<sup>25</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-bis C<sub>15</sub>-Aryl, das seinerseits mit C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C<sub>3</sub>-bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl

35

oder wobei die Reste R<sup>11</sup> und R<sup>17</sup> gemeinsam eine Gruppierung -R<sup>20</sup>-bilden.

[0021] Besonders geeignete Metallocenkomplexe sind beispielsweise der DE-A 198 06 435, Seite 3, Zeile 68 bis Seite 5, Zeile 67 beschrieben. Es wird ausdrücklich auf die genannte Textstelle verwiesen.

35

[0022] Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist.

40

[0023] Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u. a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

45

[0024] Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

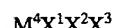
[0025] In der Regel werden die Metallocenkomplexe durch eine Aktivatorverbindung aktiviert. Geeignete Aktivatoren sind insbesondere Verbindungen, die Metallocenium-Ionen bilden.

50

[0026] Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen sind insbesondere Komplexverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der starken, neutralen Lewissäuren, der ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen und der ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation.

55

[0027] Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel



60

bevorzugt, in der

M<sup>4</sup> ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, A1 oder Ga,

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup>

für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryl, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

55

[0028] Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel



65

geeignet, in denen

Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

Q<sup>1</sup> bis Q<sup>2</sup> für einfach negativ geladene Reste wie C<sub>1</sub>-bis C<sub>28</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C<sub>1</sub>-bis C<sub>28</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-bis C<sub>15</sub>-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

65

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht

z für ganze Zahlen von 0 bis 5

# DE 100 58 290 A 1

- d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.
- [0029] Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO-A 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.
- [0030] Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO-A 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.
- [0031] Als Ethylen-Copolymere sind alle handelsüblichen Ethylen-Copolymere geeignet, beispielsweise Luflexen®-Typen (Elenac), Nordel® und Engage® (Dow, DuPont). Als Comonomere sind alle  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 10 C-Atomen geeignet, insbesondere Propylen, But-1-en, Hex-1-en und Oct-1-en, außerdem Alkylacrylate und -methacrylate mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest, insbesondere Butylacrylat. Weitere geeignete Comonomere sind Diene wie z. B. Butadien, Isopren und Octadien sowie Dicyclopentadien.
- [0032] Es handelt sich üblicherweise um statistische Copolymeren oder Block- oder Impactcopolymere.
- [0033] Block- oder Impactcopolymere aus Ethylen und Comonomeren sind Polymere, bei denen man in der ersten Stufe ein Homopolymer des Comonomeren oder ein statistisches Copolymer des Comonomeren mit bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-% Ethylen herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Comonomer-Ethylen-Copolymer mit Ethylengehalten von 15 bis 80 Gew.-% hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Comonomer-Ethylen-Copolymer hinzupolymerisiert, daß das in der zweiten Stufe erzeugte Copolymer im Endprodukt einen Anteil von 3 bis 60 Gew-% aufweist.
- [0034] Die Polymerisation zur Herstellung der Ethylen-Comonomer-Copolymere kann mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems erfolgen. Dabei werden insbesondere solche Katalysatorsysteme verwendet, die neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente noch Cokatalysatoren in Form von organischen Aluminiumverbindungen und Elektronendonatorverbindungen aufweisen.
- [0035] Es können aber auch Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen eingesetzt werden.

## Propylen-Polymeren

- [0036] Unter der Bezeichnung Polypropylen sollen nachfolgend sowohl Homo- als auch Copolymeren des Propylens verstanden werden. Copolymeren des Propylens enthalten in untergeordneten Mengen mit Propylen copolymerisierbare Monomere, beispielsweise  $C_2$ - $C_8$ -Alk-1-ene wie u. a. Ethylen, But-1-en, Pent-1-en oder Hex-1-en. Es können auch zwei oder mehr verschiedene Comonomere verwendet werden.
- [0037] Geeignete Polypropylene sind u. a. Homopolymere des Propylens oder Copolymeren des Propylens mit bis zu 50 Gew.-% einpolymerisierter anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen. Die Copolymeren des Propylens sind hierbei statistische Copolymeren oder Block- oder Impactcopolymere. Sofern die Copolymeren des Propylens statistisch aufgebaut sind, enthalten sie im allgemeinen bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, andere Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen, insbesondere Ethylen, But-1-en oder ein Gemisch aus Ethylen und But-1-en.
- [0038] Block- oder Impactcopolymere des Propylens sind Polymere, bei denen man in der ersten Stufe ein Propylenhomopolymer oder ein statistisches Copolymer des Propylens mit bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Propylen-Ethylen-Copolymer mit Ethylengehalten von 15 bis 80 Gew.-%, wobei das Propylen-Ethylen-Copolymer zusätzlich noch weitere  $C_4$ - $C_8$ -Alk-1-ene enthalten kann, hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Propylen-Ethylen-Copolymer hinzupolymerisiert, daß das in der zweiten Stufe erzeugte Copolymer im Endprodukt einen Anteil von 3 bis 60 Gew.-% aufweist.
- [0039] Die Polymerisation zur Herstellung von Polypropylen kann mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems erfolgen. Dabei werden insbesondere solche Katalysatorsysteme verwendet, die neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente a) noch Cokatalysatoren in Form von organischen Aluminiumverbindungen b) und Elektronendonatorverbindungen c) aufweisen.
- [0040] Es können aber auch Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen eingesetzt werden.
- [0041] Im speziellen enthalten übliche Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme eine titanhaltige Feststoffkomponente a) u. a. Halogenide oder Alkohole des drei- oder vierwertigen Titans, ferner eine halogenhaltige Magnesiumverbindung, anorganische Oxide wie zum Beispiel Kieselgel als Träger sowie Elektronendonatorverbindungen c). Als solche kommen insbesondere Carbonsäurederivate sowie Ketone, Ether, Alkohole oder siliciumorganische Verbindungen in Frage.
- [0042] Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u. a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 171 200, der GB-A 2 111 066, der US-A 4 857 613 und der US-A 5 288 824 beschrieben. Bevorzugt wird das aus der DE-A 195 29 240 bekannte Verfahren angewandt.
- [0043] Geeignete Aluminiumverbindungen b) sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen, bei denen eine Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt ist. Die Alkylgruppen können gleich oder voneinander verschieden sein. Es kommen lineare oder verzweigte Alkylgruppen in Betracht. Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, Trioctylaluminium oder Methyl-diethylaluminium oder Mischungen daraus.
- [0044] Neben der Aluminiumverbindung b) verwendet man in der Regel als weiteren Cokatalysator Elektronendonatorverbindungen c) wie mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen, wobei die Elektronendonatorverbindungen c) gleich oder verschieden von den zur Herstellung der titanhaltige Feststoffkomponente a) eingesetzten Elektronendonatorverbindungen sein können.

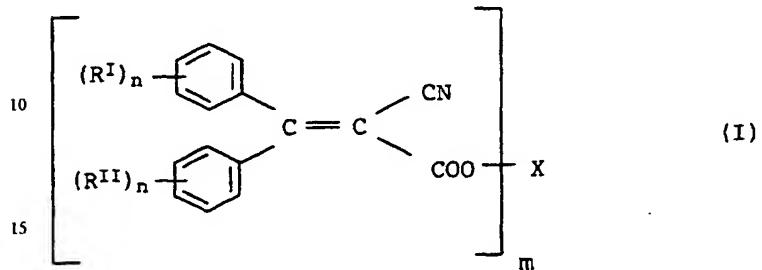
# DE 100 58 290 A 1

- [0045] Anstelle von Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme können auch Metallocenverbindungen bzw. polymerisationsaktive Metallkomplexe zur Herstellung von Polypropylen verwendet werden.
- [0046] Unter Metallocenen sollen hier Komplexverbindungen aus Metallen von Nebengruppen des Periodensystems mit organischen Liganden verstanden werden, die zusammen mit metalloceniumionenbildenden Verbindungen wirksame Katalysatorsysteme ergeben. Für einen Einsatz zur Herstellung von Polypropylen liegen die Metallocenkomplexe im Katalysatorsystem in der Regel geträgert vor. Als Träger werden häufig anorganische Oxide eingesetzt, es können aber auch organische Träger in Form von Polymeren, beispielsweise Polyolefine Verwendung finden. Bevorzugt sind die oben beschriebenen anorganischen Oxide, die auch zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) verwendet werden. 5
- [0047] Üblicherweise eingesetzte Metallocene enthalten als Zentralatome Titan, Zirkonium oder Hafnium, wobei Zirkonium bevorzugt ist. Im allgemeinen ist das Zentralatom über eine n-Bindung an mindestens einer, in der Regel substituierten Cyclopentadienylgruppe sowie an weitere Substituenten gebunden. Die weiteren Substituenten können Halogene, Wasserstoff oder organische Reste sein, wobei Fluor, Chlor, Brom, oder Jod oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe bevorzugt sind. 10
- [0048] Die Cyclopentadienylgruppe kann auch Bestandteil eines entsprechenden heteroaromatischen Systems sein. 15
- [0049] Bevorzugte Metallocene enthalten Zentralatome, die über zwei gleichartige oder verschiedene π-Bindungen an zwei substituierte Cyclopentadienylgruppen gebunden sind, wobei diejenigen besonders bevorzugt sind, in denen Substituenten der Cyclopentadienylgruppen an beide Cyclopentadienylgruppen gebunden sind. Insbesondere sind Komplexe bevorzugt, deren substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienylgruppen zusätzlich durch cyclische Gruppen an zwei benachbarten C-Atomen substituiert sind, wobei die cyclischen Gruppen auch in einem heteroaromatischen System integriert sein können. 20
- [0050] Bevorzugte Metallocene sind auch solche, die nur eine substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienylgruppe enthalten, die jedoch mit mindestens einem Rest substituiert ist, der auch an das Zentralatom gebunden ist. 25
- [0051] Geeignete Metallocenverbindungen sind beispielsweise Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid, Diphenylmethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanidiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4(4'-methylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanidiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-ethyl-4(4'-tert.butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid, 30 Ethanidiyl(2-ethyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4(4'-tert.butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-thiapentalen)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanediylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid, 35 Dimethylsilanidiylbis(-2-methyl-4-phenyldenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanidiylbis(-2-methyl-4-naphthyldenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilanidiylbis(-2-methyl-4-isopropyldenyl)-zirkoniumdichlorid oder Dimethylsilanidiylbis(-2-methyl-4,6-diisopropyldenyl)-zirkoniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen. 40
- [0052] Die Metallocenverbindungen sind entweder bekannt oder nach an sich bekannten Methoden erhältlich. Zur Katalyse können auch Mischungen derartiger Metallocenverbindungen eingesetzt werden, ferner die in der EP-A 416 815 beschriebenen Metallocenkomplexe. 45
- [0053] Weiterhin enthalten die Metallocen-Katalysatorsysteme metalloceniumionenbildende Verbindungen. Geeignet sind starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation. Beispiele sind hierfür Tris(pentafluorophenyl)boran, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Salze des N,N-Dimethylaniliniums. Ebenfalls geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindungen sind offenketige oder cyclische Alumoxanverbindungen. Diese werden üblicherweise durch Umsetzung von Trialkylaluminium mit Wasser hergestellt und liegen in der Regel als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor. 50
- [0054] Darüber hinaus können die Metallocen-Katalysatorsysteme metallorganische Verbindungen der Metalle der I., II. oder III. Hauptgruppe des Periodensystems enthalten wie n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium oder Tri-isobutylaluminium, Triethylaluminium oder Trimethylaluminium. 55
- [0055] Die Herstellung der Polypropylene wird durch Polymerisation in wenigstens einer, häufig auch in zwei oder noch mehr hintereinandergeschalteten Reaktionszonen (Reaktorkaskade), in der Gasphase, in einer Suspension oder in einer flüssigen Phase (Bulkphase) durchgeführt. Es können die üblichen, für die Polymerisation von C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alk-1-enen verwendeten Reaktoren eingesetzt werden. Geeignete Reaktoren sind u. a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, Schleifenreaktoren oder Wirbelbettreaktoren. Die Größe der Reaktoren ist hierbei nicht von wesentlicher Bedeutung. Sie richtet sich nach dem Ausstoß, der in der oder in den einzelnen Reaktionszonen erzielt werden soll. 60
- [0056] Als Reaktoren werden insbesondere Wirbelbettreaktoren sowie horizontal oder vertikal gerührte Pulverbettreaktoren verwendet. Das Reaktionsbett besteht im allgemeinen aus dem Polymerisat aus C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alk-1-enen, das im jeweiligen Reaktor polymerisiert wird. 65
- [0057] Die Polymerisation zur Herstellung der verwendeten Polypropylene wird unter üblichen Reaktionsbedingungen bei Temperaturen von 40 bis 120°C, insbesondere von 50 bis 100°C und Drücken von 10 bis 100 bar, insbesondere von 20 bis 50 bar vorgenommen.
- [0058] Geeignete Polypropylene weisen in der Regel eine Schmelzflußrate (MFR), nach ISO 1133, von 0,1 bis 200 g/10 min., insbesondere von 0,2 bis 100 g/10 min., bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg, auf. 65
- [0059] Besonders bevorzugte Polyolefine sind Polyethylen-Homopolymer niedriger Dichte (PE-LD) und Polypropy-

len-Homopolymer.

[0060] Bei dem Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen werden erfindungsgemäß die Lichtstabilisatoren ausgewählt aus den eingangs genannten Verbindungen a) bis d). "Verbindungen" soll als Verbindungsklasse verstanden werden, also als eine Klasse von Einzelverbindungen.

5 [0061] Bei den Verbindungen a) handelt es sich um Cyanoacrylsäureester der Formel I



mit  
R<sup>I</sup> und R<sup>II</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,

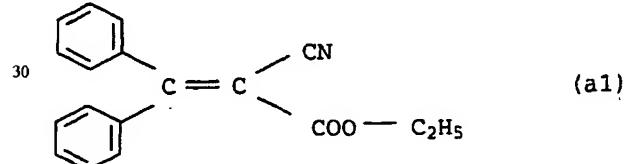
20 X Ethyl, 2-Ethylhexyl, Pentaerythrityl, Propan-1,2,3-triyl, Polyalkyleneglycolrest.

n ganze Zahl von 0 bis 3,

m ganze Zahl von 1 bis 4.

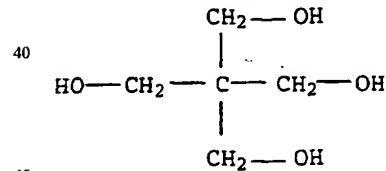
[0062] Bevorzugt ist n = 0, d. h. die aromatischen Systeme sind unsubstituiert. Bevorzugt ist m = 1 oder 4.

25 [0063] Für m = 1 ist X bevorzugt Ethyl oder 2-Ethylhexyl. Aus Formel I ergibt sich mit n = 0, m = 1 und X = Ethyl die Einzelverbindung a1):

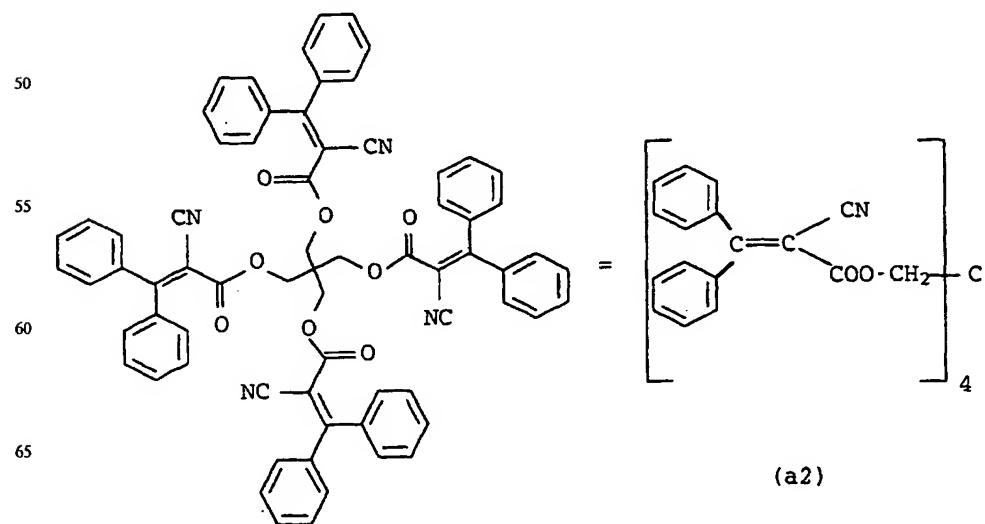


35 im Handel erhältlich z. B. als Univul® 3035 von BASF.

[0064] Für m = 4 ist X bevorzugt Pentaerythrityl, welches sich von Pentaerythrit



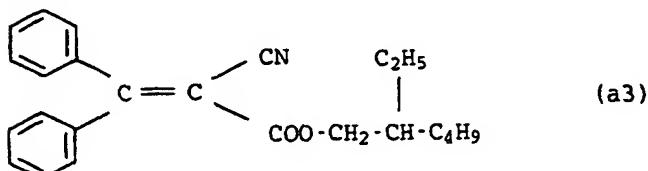
45 ableitet. Aus Formel I ergibt sich mit n = 0, m = 4 und X = Pentaerythrityl die Einzelverbindung a2):



# DE 100 58 290 A 1

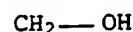
im Handel erhältlich z. B. als Uvinul® 3030 von BASF.

[0065] Aus Formel I ergibt sich mit n = 0, m = 1 und X = 2-Ethylhexyl die Einzelverbindung a3):



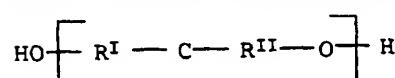
im Handel erhältlich z. B. als Univul® 3039 von BASF.

[0066] Für m = 3 ist X bevorzugt Propan-1,2,3-tyl, welches sich vom Glycerin



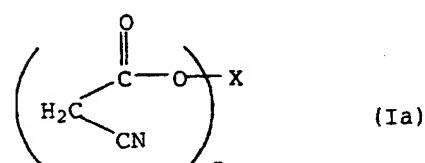
ableitet.

[0067] Bevorzugte Polyalkylenglykolreste X leiten sich von der Formel

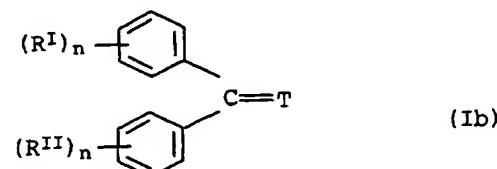


ab, wobei R¹ und R² die bereits definierte Bedeutung haben.

[0068] Die 2-Cyanoacrylsäureester a) der Formel I sind vorzugsweise durch Umsetzung von Cyanessigsäureestern der allgemeinen Formel Ia



mit n mol einer Verbindung (Ib)



mit T = O oder NH unter den Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation erhältlich. Die Umsetzung kann z. B. in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol durchgeführt werden (s. z. B. Organikum, 19. Auflage, Verlag Barth Leipzig 1993, S. 476). Bevorzugt werden jedoch polare organische Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Trialkylorthoformiat oder Alkohole wie n-Propanol, n-Butanol, Ethylen glykol, Diethylen glykol, Ethylen glykol monomethylether, Cyclohexanol oder ähnliche Verbindungen verwendet. Bilden die verwendeten Ausgangsverbindungen bereits eine flüssige Mischung, kann auf ein zusätzliches Lösungsmittel verzichtet werden. Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt zwischen 20 und 180°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 150°C. Der Druck ist bevorzugt normaler Atmosphärendruck. In Abhängigkeit von der Reaktivität der eingesetzten Verbindung Ib ist die Verwendung eines Katalysators bzw. eines Katalysatorgemisches vorteilhaft. Als Katalysatoren eignen sich z. B. Ammoniumacetat, Piperidin und β-Alanin und deren Acetate.

[0069] Als Katalysatoren für die Umsetzung können bei sehr langen Reaktionszeiten zusätzlich Lewis-Säuren wie AlCl<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub> oder vor allem ZnCl<sub>2</sub> in den hierfür üblichen Mengen verwendet werden.

[0070] Die Cyanessigester Ia können beispielsweise durch Umsetzung von Cyanessigsäure oder deren Estern mit den entsprechenden Polyolen X(OH)<sub>n</sub> in Gegenwart eines Katalysators wie Borsäure, p-Toluolsulfinsäure, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Tetrabutylorthotitanat vorzugsweise in Toluol oder Xylol hergestellt werden.

[0071] Bei den Verbindungen b) handelt es sich um 4,4-Diarylbutadiene der Formel II

5

10

15

20

25

35

40

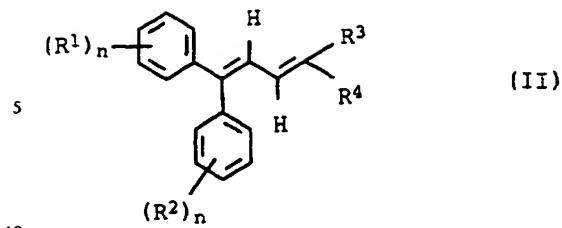
45

50

55

60

65



- 10 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:  
 $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;  
 $R^3$  Wasserstoff, COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, O=S(-R<sup>5</sup>)=O, O=S(-OR<sup>5</sup>)=O, R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>8</sup>)=O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;  
 $R^4$  COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, O=S(-R<sup>6</sup>)=O, O=S(-OR<sup>6</sup>)=O, R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>8</sup>)=O C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;  
 $R^5$  bis  $R^8$  Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;  
25 n 1 bis 3,  
wobei die Variablen R<sup>3</sup> bis R<sup>8</sup> untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann.  
[0072] Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel II, in der  
 $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;  
 $R^3$  Wasserstoff, COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;  
 $R^4$  COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;  
 $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,  
n 1 bis 3  
bedeutet.  
40 [0073] Als C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste seien für R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Ethylhexyl genannt. Als Cycloalkylreste seien für R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> besonders bevorzugt verzweigtes oder unverzweigtes Cyclopentyl und Cyclohexyl genannt.  
[0074] Als Mono- oder Dialkylaminoreste kommen für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 2-Ethylhexyl in Betracht. Als Bicycloalkylreste seien für R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> besonders bevorzugt Campherderivate genannt.  
50 [0075] Die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können jeweils in ortho, meta und/oder para Position am Aromaten gebunden sein. Im Falle von disubstituierten Aromaten (n = 2) können R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in ortho/para oder meta/para Position vorliegen. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel II mit n = 1, in denen R<sup>1</sup> gleich R<sup>2</sup> ist und beide Reste in der para-Position vorliegen.  
[0076] Besonders bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel II, in der R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> nicht H, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, sein darf, wenn R<sup>4</sup> bzw. R<sup>3</sup> COOR<sup>5</sup> oder COOR<sup>6</sup> bedeutet.  
[0077] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel II und n = 1 mit folgenden Substituenten:

55

60

65

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Position	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
H	H	-	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	para	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	ortho	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	meta	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	para	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	ortho	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	meta	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>

5

10

15

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Position	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
Carboxylat	Carboxylat	para	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	ortho	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	meta	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	para	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	ortho	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	meta	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	para	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	ortho	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	meta	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>

20

25

30

35

40

45

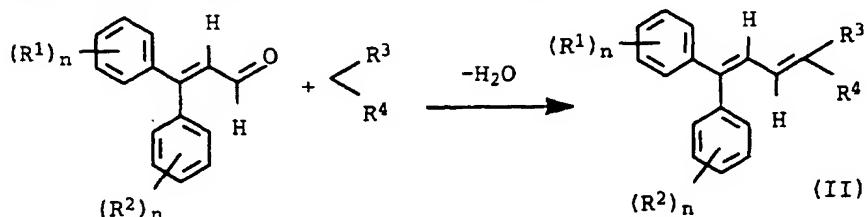
50

55

60

65

[0078] Die Verbindungen b) kann man nach der Gleichung

durch Kondensation herstellen, wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die bereits genannte Bedeutung haben.

[0079] Die oben genannte Kondensation kann sowohl basen- als auch säurekatalysiert erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind:

tertiäre Amine, wie z. B. Pyridin, Morphin, Triethylamin, Triethanolamin;

sekundäre Amine, wie z. B. Piperidin, Dimethylamin, Diethylamin; NH<sub>3</sub>, NaNH<sub>2</sub>, KNH<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OAC;

basisches Aluminiumoxid, basischer Ionenaustauscher;

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;

saure Katalysatoren, wie z. B. Eisessig, Ameisensäure, Propionsäure;

HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>;

saurer Ionenaustauscher.

[0080] Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0.1 bis 50 mol-%, bevorzugt 0.5 bis 20 mol-%, der Menge des eingesetzten Aldehyds. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 20 bis 150°C, besonders 30 bis 100°C, besonders bevorzugt 40 bis 80°C. Besondere Bedingungen bezüglich das Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor. Als Lösungsmittel können Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol oder Isopropanol; Aromaten, wie z. B. Toluol oder Xylool; Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Heptan oder Hexan; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Chloroform oder Dichlormethan; Miglyol, Tetrahydrofuran eingesetzt werden. Die Reaktion kann aber auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

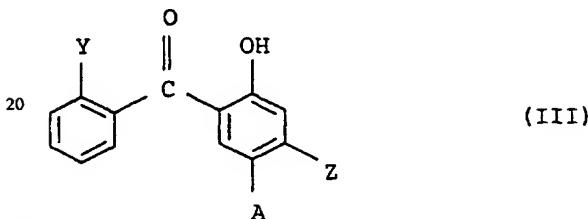
[0081] Es ist auch möglich, ausgehend von Methyl- oder Ethylestern, längerkettige Ester durch Umlagerungsreaktionen in Gegenwart eines basischen Katalysators herzustellen. Für die Umlagerung geeignete Katalysatoren sind: basische Alkali- und Erdalkalisalze, bevorzugt solche, die weder in den Edukten noch in den Produkten löslich sind und sich nach Reaktionsende leicht abtrennen lassen, besonders bevorzugt: Natrium-, Kalium- oder Calciumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat;

Erdalkioxide, bevorzugt Calcium- oder Magnesiumoxid und basische Zeolithen.

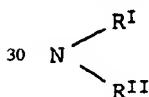
[0082] Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 1 bis 80 mol-%, bevorzugt 5 bis 50 mol-%, der Menge des

# DE 100 58 290 A 1

- eingesetzten Esters. Die Menge an eingesetzten Alkohol muß mindestens äquimolar sein zur eingesetzten Menge an Ausgangsester. Bevorzugt werden Mengen von 200 bis 500 mol-% des Alkohols verwendet. Die Entfernung des gebildeten Methanols oder Ethanols erfolgt destillativ. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 50 bis 250°C, besonders 60 bis 150°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor. Als Lösungsmittel können inerte, höher siedende Verbindungen wie Xylole, aber auch Toluol oder Gemische der eingesetzten Alkohole mit flüssigen, kurzkettigen Alkanen wie Hexan und Heptan, eingesetzt werden. Bevorzugt arbeitet man lösungsmittelfrei in dem eingesetzten Alkohol. Die Umesterung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der kontinuierlichen Fahrweise leitet man die Reaktionspartner vorzugsweise über ein Festbett aus einer unlöslichen Base.
- 10 [0083] Für den Fall, daß  $R^3 \neq R^4$ , können die Verbindungen der Formel I prinzipiell in ihren verschiedenen geometrischen Isomeren, d. h. mit einem Z,Z; Z,E; E,Z und/oder E,E-konfigurierten Diensystem, vorliegen. Bevorzugt als Lichtschutzmittel sind die all-E- und/oder all-Z-Isomeren, ganz besonders bevorzugt sind die all-E-Isomeren. Ist  $R^3 = R^4$ , so kann die C=C-Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 (in Nachbarstellung zum Diarylsystem) in der E- und/oder Z-Konfiguration, bevorzugt in der Z-Konfiguration vorliegen.
- 15 [0084] Bei den Verbindungen c) handelt es sich um Benzophenone der Formel III

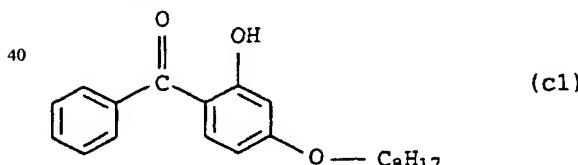


mit  
Y Wasserstoff,  $\text{COOR}^I$  oder OH, Z  $\text{OR}^I$  oder



A Wasserstoff oder  $\text{SO}_3\text{H}$ , wobei  $R^I$  und  $R^{II}$  die bei a) angegebene Bedeutung haben.

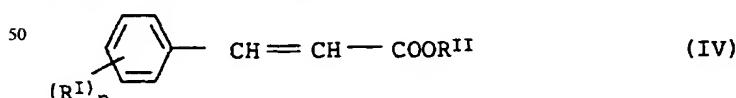
- [0085] Bevorzugt ist Y = Wasserstoff, oder A = Wasserstoff, oder Y und A beide gleich Wasserstoff.
- 35 [0086] Bevorzugt ist  $R^I = \text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$ , oder  $R^{II} = \text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$ , oder  $R^I$  und  $R^{II}$  beide gleich  $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$ .
- [0087] Z =  $\text{OR}^I$  ist besonders bevorzugt. Für Z =  $\text{OR}^I$  ist  $R^I$  besonders bevorzugt  $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$  und ganz besonders bevorzugt Octyl. Aus Formel I ergibt sich mit Y = H, A = H, Z =  $\text{OR}^I$  und  $R^I = \text{Octyl}$  die Einzelverbindung c1):



im Handel erhältlich z. B. als Uvinul® 3008 von BASF.

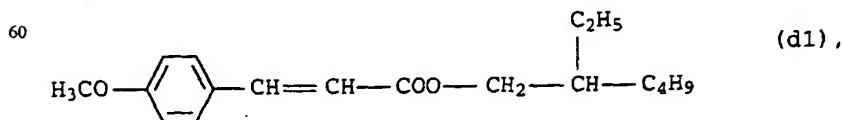
[0088] Die Herstellung der Verbindungen c) erfolgt z. B. wie beschrieben in der DE-A 21 42 593.

[0089] Bei den Verbindungen d) handelt es sich um Zimtsäureester der Formel IV



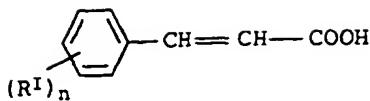
wobei  $R^I$ ,  $R^{II}$  und n die bei a) angegebene Bedeutung haben.

- [0090] Bevorzugt ist n = 1 und  $R^I = \text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$ . Ebenso bevorzugt ist  $R^{II} = \text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$ .
- [0091] Besonders bevorzugt ist n = 1 und  $R^I = \text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkoxy}$ , insbesondere ist  $R^I = \text{OCH}_3$ .
- [0092] Besonders bevorzugt ist  $R^{II} = \text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ , insbesondere  $\text{C}_8\text{-Alkyl}$ , ganz besonders bevorzugt 2-Ethylhexyl.
- [0093] Aus Formel IV ergibt sich mit n = 1,  $R^I = \text{OCH}_3$  und  $R^{II} = 2\text{-Ethylhexyl}$  die Einzelverbindung d1):



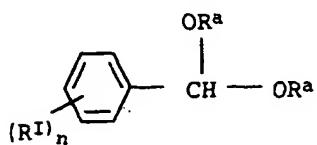
im Handel erhältlich z. B. als Uvinul® 3088 von BASF.

[0094] Die Herstellung der Verbindungen d) erfolgt in üblicher Weise durch Veresterung der entsprechenden Zimtsäure

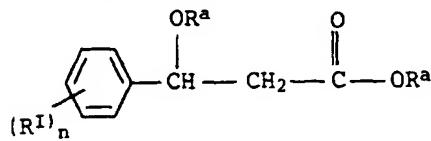


mit dem entsprechenden Alkohol R<sup>II</sup>-OH, in der Regel unter Säurekatalyse und Entfernen des abgespaltenen Reaktionswassers.

[0095] Ebenso kann man die Verbindungen d) nach dem in der EP-A 490 198 beschriebenen Verfahren herstellen: in einer ersten Reaktionsstufe setzt man ein Dialkylketal eines aromatischen Aldehyds der Formel



mit Ketten der Formel CH<sub>2</sub>=C=O in Gegenwart einer Lewis- oder Protonen-Säure als Katalysator zu einem 3-Arylpro-  
pionsäure-Derivat der Formel



um. Dieses Zwischenprodukt setzt man in einer zweiten Reaktionsstufe in Gegenwart von Säure oder Base und dem ent-  
sprechenden Alkohol R<sup>II</sup>-OH unter Abspaltung des Alkohols R<sup>a</sup>-OH zur Verbindung d) der Formel (IV) um.

[0096] Die genannten Einzelverbindungen a1), a2), a3), c1) und d1) sind besonders bevorzugt.

[0097] Es versteht sich, daß aus jeder der Verbindungsklassen a) bis d) mehr als eine Einzelverbindung ausgewählt werden kann, und daß man auch Lichtstabilisatoren aus zwei oder mehr der Verbindungsklassen a) bis d) gemeinsam verwenden kann. Es können demnach auch Mischungen verschiedener Lichtstabilisatoren eingesetzt werden.

[0098] Bevorzugt fügt man dem Polyolefin die Lichtstabilisatoren in einer Menge von 0,005 bis 10, insbesondere 0,01 bis 5, und besonders bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-% hinzu. Ganz besonders bevorzugt beträgt die Menge 0,1 bis 1 Gew.-%. Diese Mengenangaben beziehen sich auf das stabilisierte Polyolefin (Polyolefin + Summe aller Lichtstabilisatoren a) bis d)). Wird mehr als ein Lichtstabilisator verwendet, so beziehen sich die Mengenangaben auf die Summe aller Lichtstabilisatoren.

[0099] Zusätzlich zu den Lichtstabilisatoren aus den Verbindungsklassen a) bis d) kann man dem Polyolefin weitere Stabilisatoren zufügen, ausgewählt aus den Gruppen a') bis x'):

- a') alkalierte Monophenole,
  - b') Alkylthiomethylphenole,
  - c') Hydrochinone und alkalierte Hydrochinone,
  - d') Tocopherole,
  - e') hydroxylierte Diphenylthioether,
  - f') Alkyldienbisphenole,
  - g') O-, N- und S-Benzylverbindungen,
  - h') aromatische Hydroxybenzylverbindungen,
  - i') Triazinverbindungen,
  - j') Benzylphosphonate,
  - k') Acylaminophenole,
  - l') Ester der β-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, β-(5-Tert.-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-  
propionsäure, (3-(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure und 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-  
essigsäure,
  - m') Amide der β-(3,5-Dz-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure,
  - n') Ascorbinsäure und deren Derivate,
  - o') Antioxidantien auf Basis von Aminverbindungen,
  - p') Phosphite und Phosphonite,
  - q') 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole,
  - r') schwefelhaltige Peroxidfänger bzw. schwefelhaltige Antioxidantien
  - s') 2-Hydroxybenzophenone,
  - t') Ester der unsubstituierten und substituierten Benzoesäure,
  - u') Acrylate,
  - v') sterisch gehinderte Amine,
  - w') Oxamide und
  - x') 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

[0100] Zur Gruppe a') der alkalierten Monophenole zählen beispielsweise 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Tert-  
butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-nbutylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobu-

# DE 100 58 290 A 1

tylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-( $\alpha$ -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, Nonylphenole, welche eine lineare oder verzweigte Seitenkette besitzen, beispielsweise 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol und Mischungen dieser Verbindungen.

[0101] Zur Gruppe b') der Alkythiomethylphenole zählen beispielsweise 2,4-Dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol und 2,6-Didodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

[0102] Zur Gruppe c') der Hydrochinone und alkylierten Hydrochinone zählen beispielsweise 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tertbutyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylstearat und Bis-(3,5-di-tertbutyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

[0103] Zur Gruppe d') der Tocopherole zählen beispielsweise  $\alpha$ -Tocopherol,  $\beta$ -Tocopherol,  $\gamma$ -Tocopherol,  $\delta$ -Tocopherol und Mischungen dieser Verbindungen, sowie Tocopherolderivate, wie beispielsweise Tocopherylacetat, -succinat, -nicotinat und -polyoxyethylensuccinat ("Tocoferolan").

[0104] Zur Gruppe e') der hydroxylierten Diphenylthioether zählen beispielsweise 2,2'-Thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thiobis(4-octylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thiobis-(3,6-di-sec-amylphenol) und 4,4'-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid.

[0105] Zur Gruppe f') der Alkylenbisphenole zählen beispielsweise 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2-Ethylidenbis(4,6-di-tert-butyl-phenol), 2,2-Ethylidenbis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylenbis[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylenbis[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylenbis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylenbis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycolbis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrate], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan und 1,1,5,5-Tetrakis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan.

[0106] Zur Gruppe g') der O-, N- und S-Benzylverbindungen zählen beispielsweise 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3, 5-dimethylbenzylmercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tertbutyl-3-hydroxy-2, 6-dimethylbenzyl)dithiophthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid und Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat.

[0107] Zur Gruppe h') der aromatischen Hydroxybenzylverbindungen zählen beispielsweise 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol und 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.

[0108] Zur Gruppe i') der Triazinverbindungen zählen beispielsweise 2,4-Bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tertbutyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxyethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat und 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat.

[0109] Zur Gruppe j') der Benzylphosphonate zählen beispielsweise Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat und Dioctadecyl-5-tertbutyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat.

[0110] Zur Gruppe k') der Acylaminophenole zählen beispielsweise 4-Hydroxylauroylanilid, 4-Hydroxystearoylanilid und Octyl-N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamat.

[0111] Den Estern der in Gruppe l') genannten Propion- und Essigsäurederivate liegen ein- oder mehrwertige Alkohole zugrunde wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethyleneglycol, Diethyleneglycol, Triethyleneglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan und 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

[0112] Den Amiden des in Gruppe m') genannten Propionsäurederivats liegen Aminderivate zugrunde wie beispielsweise N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylendiamin und N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin.

[0113] Zur Gruppe n') zählen neben Ascorbinsäure (Vitamin C) auch Ascorbinsäurederivate wie beispielsweise Ascorbylpalmitat, -laurat und -stearat sowie Ascorbilsulfat und -phosphat.

[0114] Zur Gruppe o') der Antioxidantien auf Basis von Aminverbindungen zählen beispielsweise N,N'-Di-isopropyl-p-phenylenediamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylenediamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamin, N,N'-Bis-(2-naphthyl)-p-phenylenediamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1, 3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin, 4-(p-Toluolsulfamoyl)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-Tert-octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octylsubstituiertes Diphenylamin, wie beispielsweise

# DE 100 58 290 A 1

- p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Bis[4-methoxyphenyl]amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-di-aminodiphenylmethan, 1,2-Bis[(2-methylphenyl)amino]ethan, 1,2-Bis(phenylamino)propan, (o-Tolyl)biguanid, Bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amin, tert-octyl substituiertes N-Phenyl-1-naphthylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Tertbutyl/Tert-octyldiphenylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Nonyldiphenylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Dodecylidiphenylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Isopropyl/Isohexylidiphenylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Tert-butylidiphenylamin, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Tert-butyl/Tert-octyldiphenylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Tert-octyldiphenylamin, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylendiamin, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol. 5
- [0115] Zur Gruppe p') der Phosphite und Phosphonite zählen beispielsweise Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphit, Phenylalkyl-phosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythrityldiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythrityldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythrityldiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythrityldiphosphit, Diisodecyloxy pentaerythrityldiphosphit, Bis(2,4-di-tertbutyl-6-methylphenyl)pentaerythrityldiphosphit, Bis(2,4,6-tris-(tert-butylphenyl))pentaerythrityldiphosphit, Tristearylsorbitoltriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit und Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit. 10
- [0116] Zur Gruppe q') der 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole zählen beispielsweise 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-Tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, eine Mischung von 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy carbonylethyl)phenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy carbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol und 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy carbonylethyl)-phenylbenzotriazol, 2,2'-Methylenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das Produkt der vollständigen Veresterung von 2-[3'-Tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, mit R = 3'-Tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl. 25
- [0117] Zur Gruppe r') der schwefelhaltigen Peroxidfänger bzw. schwefelhaltigen Antioxidantien zählen z. B. Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure, beispielsweise die Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol oder das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazol, Zinkdibutylthiocarbamat, Dioctadecyl disulfid und Pentaerythritoltetakis( $\beta$ -dodecylmercapto)propionat. 30
- [0118] Zur Gruppe s') der 2-Hydroxybenzophenone zählen beispielsweise die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecylxy-, 4-Benzylxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivate. 40
- [0119] Zur Gruppe t') der Ester der unsubstituierten und substituierten Benzoësäure zählen beispielsweise 4-Tert-butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcinol, Bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, Benzoylresorcinol, 2,4-Ditert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat und 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat. 45
- [0120] Zur Gruppe u') der Acrylate zählen beispielsweise Ethyl- $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphenylacrylat, Isooctyl- $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphenylacrylat, Methyl- $\alpha$ -methoxycarbonylcinnamat, Methyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxycinnamat, Butyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxycinnamat und Methyl- $\alpha$ -methoxycarbonyl-p-methoxycinnamat. 50
- [0121] Zur Gruppe v') der sterisch gehinderten Amine zählen beispielsweise Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-nbutyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensationsprodukt aus 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)hexamethylendiamin und 4-Tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)nitrilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butan-tetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethylen)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5] decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, das Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)nitritoltriacetat, 4-Morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazin, das Kondensationsprodukt aus 2-Chloro-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-do-decyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5] decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)pyrrolidin-2,5-dion, eine Mischung aus 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, das Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazin, das Kondensationsprodukt aus 1,2-55

# DE 100 58 290 A 1

- Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazin, 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, N-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)-n-dodacysuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]-decan, das Kondensationsprodukt aus 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cyclo-undecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4.5]decan und Epichlorhydrin, die Kondensationsprodukte aus 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Tetramethylolacetylendiamstoffen und Poly(methoxypropyl-3-oxy)-[4-(2,2,6,6-tetramethyl)piperidinyl]siloxan.
- [0122] Zur Gruppe w') der Oxamide zählen beispielsweise 4,4'-Dioctyloxyxanilid, 2,2'-Diethoxyxanilid, 2,2-Dioctyloxy-5,5'-ditert-butoxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethoxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilid und dessen Mischung mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilid sowie Mischungen von ortho-, para-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und Mischungen von ortho- und para-Ethoxy disubstituierten Oxaniliden.
- [0123] Zur Gruppe x') der 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine zählen beispielsweise 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propoxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.
- [0124] Die genannten weiteren Stabilisatoren aus den Gruppen a') bis x') werden in üblichen Mengen verwendet, insbesondere in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das mit den Lichtstabilisatoren a) bis d) und den weiteren Stabilisatoren a') bis x') stabilisierte Polyolefin.
- [0125] Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren werden die Lichtstabilisatoren und, sofern vorhanden, die weiteren Stabilisatoren, dem Polyolefin zugefügt. Das Zufügen erfolgt in üblicher Weise. So kann man die Lichtstabilisatoren und ggf. die weiteren Stabilisatoren dem Ausgangsmonomeren (Olefinmonomeren) zufügen und die Mischung aus Monomeren und Stabilisatoren polymerisieren. Ebenso kann man die Stabilisatoren während der Polymerisation der Olefinmonomeren zufügen. Voraussetzung für eine Zugabe vor oder während der Polymerisation ist, daß die Stabilisatoren bei den Polymerisationsbedingungen stabil sind, sich also nicht oder nur wenig zersetzen.
- [0126] Bevorzugt fügt man die Lichtstabilisatoren a) bis d) und, sofern vorhanden, die weiteren Stabilisatoren a') bis x'), dem fertiger Polyolefin hinzu. Dies geschieht in üblicher Weise nach an sich bekannten Mischverfahren, beispielsweise unter Aufschmelzen bei Temperaturen von 150 bis 300°C. Die Komponenten können jedoch auch ohne Schmelzen "kalt" vermischt werden und das pulvrig oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.
- [0127] Es versteht sich, daß man den oder die Stabilisatoren gemeinsam oder getrennt voneinander, auf einmal, portionsweise oder kontinuierlich, über die Zeit konstant oder entlang eines Gradienten, zufügen kann. Beispielsweise kann man einen Teil des Stabilisatoren bereits während der Polymerisation der Olefinmonomeren zufügen und den Rest erst dem fertigen Polyolefin zufügen.
- [0128] Als Mischvorrichtungen für die Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens sind beispielsweise diskontinuierlich arbeitende, beheizte Innenkneter mit oder ohne Stempel, kontinuierlich arbeitende Kneter wie z. B. kontinuierliche Innenkneter, Schneckenkneter mit axial oszillierenden Schnecken, Banbury-Kneter, weiterhin Extruder sowie Walzenstühle, Mischwalzwerke mit beheizten Walzen und Kalander, zu nennen.
- [0129] Bevorzugt erfolgt die Abmischung in einem üblichen Extruder, wobei die Komponenten gemischt oder einzeln beispielsweise vollständig über einen Trichter in den Extruder eingeführt oder auch anteilig an späterer Stelle des Extruders zum geschmolzenen oder festen, im Extruder befindlichen Produkt eingeführt werden können. Für die Schmelzextrusion sind beispielsweise Ein- oder Zweiwellenextruder besonders geeignet. Ein Zweiwellenextruder ist bevorzugt.
- [0130] Die erhaltenen Mischungen können beispielsweise pelletiert oder granuliert, oder nach allgemein bekannten Verfahren, beispielsweise durch Extrusion, Spritzguß, Aufschäumen mit Treibmitteln, Tiefziehen, Hohlkörperblasen oder Kalendrierung, verarbeitet werden.
- [0131] Aus den Formmassen lassen sich Formkörper (auch Halbzeuge, Folien, Filme und Schäume) aller Art herstellen, beispielsweise Rohre für Trinkwasser und Abwasser, Fittings für Trink- und Abwasserrohre, Verpackungen und Folien, insbesondere Verpackungen für Kosmetika (z. B. Shampoo, Cremes, andere wasserhaltige Kosmetikprodukte) und Verpackungen und Folien für Lebensmittel (z. B. Obst, Gemüse, Fleisch und andere wasserhaltige Lebensmittel), Trinkwasserflaschen, Formkörper im gesamten Außenbereich wie z. B. Gartentische, Fenster und Beschläge, Leuchtengehäuse, Kfz-Außenteile. Die Formkörper sind Gegenstand der Erfindung. Sie zeichnen sich durch eine deutlich geringere Vergilbung bei Einwirkung von Wasser aus.
- [0132] Es wurde überraschend gefunden, daß Polyolefine, die gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisiert sind, und die als Lichtstabilisatoren mindestens eine der Verbindungen a) bis d) wie eingangs definiert, enthalten, bei Einwirkung von Wasser sehr gut vergilbungsbeständig sind. Diese Polyolefine sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Insbesondere sind diese stabilisierten Polyolefine in Gegenwart von Wasser vergilbungsbeständiger als die stabilisierten Polyolefine des Standes der Technik.
- [0133] Besonders gut bei Einwirkung von Wasser vergilbungsbeständige stabilisierte Polyolefine enthalten als Lichtstabilisatoren mindestens eine der zuvor beschriebenen Verbindungen a1), a2), a3), c1) und d1). Diese Polyolefine sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.
- [0134] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verminderung der Vergilbung von gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisierten Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind, dadurch gekenn-

# DE 100 58 290 A 1

zeichnet, daß die verwendeten Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den beschriebenen Verbindungen a) bis d), insbesondere ausgewählt sind aus den beschriebenen Verbindungen a1), a2), a3), c1) und d1).

[0135] Gegenstand der Erfindung ist schließlich die Verwendung von Lichtstabilisatoren, ausgewählt aus den Verbindungen a) bis d) wie zuvor beschrieben, insbesondere ausgewählt aus den Verbindungen a1), a2), a3), c1) und d1) wie zuvor beschrieben, in Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind.

5

## Beispiele

[0136] Als Polyolefine wurden verwendet:

PE: Polyethylen-Homopolymer niedriger Dichte (PE-LD), Dichte 0,919 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzfließrate MFR (melt flow rate) 0,25 g/10 min bestimmt nach ISO 1133 bei 190°C und 2,16 kg Belastung. Es wurde das Produkt Lupolen® 1840 D von Fa. Basell verwendet.

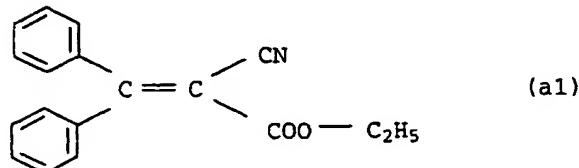
10

PP: Polypropylen-Homopolymer, Schmelzfließrate MFR 23 g/10 min bestimmt nach ISO 1133 bei 230°C und 2,16 kg Belastung. Es wurde das Produkt Novolen® 1100 RC von Fa. Basell verwendet.

[0137] Als Lichtstabilisatoren wurden verwendet:

15

### a1: Cyanoacrylsäureester der Formel

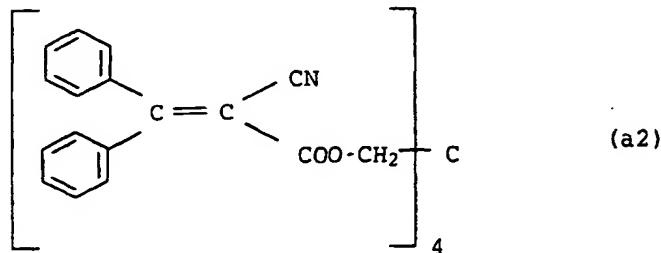


20

[0138] Es wurde das Produkt Uvinul® 3035 von BASF verwendet.

25

### a2: Cyanoacrylsäureester der Formel



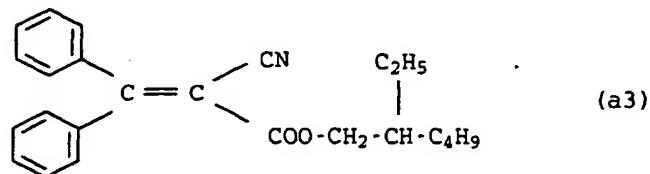
30

35

[0139] Es wurde das Produkt Uvinul® 3030 von BASF verwendet.

40

### a3: Cyanoacrylsäureester der Formel

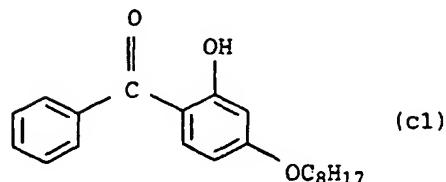


45

50

[0140] Es wurde das Produkt Uvinul® 3039 von BASF verwendet.

### c1: Benzophenon der Formel



55

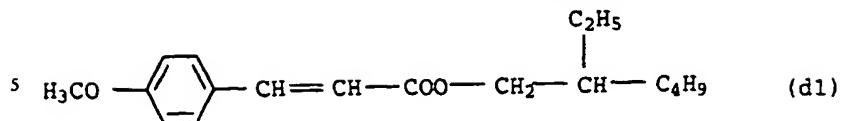
60

[0141] Es wurde das Produkt Uvinul® 3008 von BASF verwendet.

65

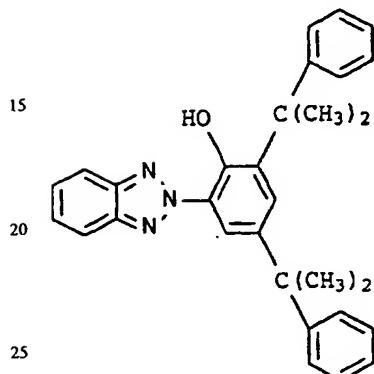
DE 100 58 290 A 1

### d1: Zimtsäureester der Formel



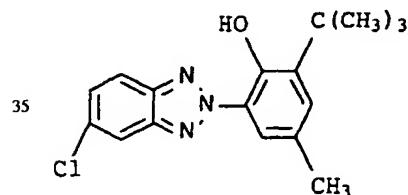
[0142] Es wurde das Produkt Uvinul® 3088 von BASF verwendet.

10 V1: Benztriazol der Formel



zum Vergleich. Es wurde das Produkt Tinuvin® 234 von Ciba verwendet.

30 V2: Benztriazol der Formel



40 zum Vergleich. Es wurde das Produkt Tinuvin® 326 von Ciba verwendet.

#### **Herstellung der Abmischungen und der Probekörper**

[0143] Das Polyolefin wurde mit dem Lichtstabilisator kalt vorgemischt. Die Art und Menge des Stabilisators im Polyolefin ist den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen. Danach wurde diese Mischung in einem Zweiwellen-Extruder Berstorff ZE 25 aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Schmelztemperatur betrug beim Polyethylen 200°C und beim Polypropylen 220°C. Die Schmelze wurde ausgetragen und granuliert. Aus dem Granulat wurden in einer Spritzgußmaschine Aarburg 220 M bei 200°C Schmelztemperatur und 220°C Werkzeugoberflächentemperatur Probekörper von  $60 \times 45 \times 2$  mm hergestellt.

50 Z-Mini hergestellt.

[0144] Das Ausmaß der Vergilbung wurde anhand des Gelbwertes (Yellowness Index YI) bestimmt. Von allen Probe-  
körpern wurde zunächst der YI vor der Lagerung in Wasser ermittelt. Danach wurden die Probekörper 100 Stunden bei  
55 25°C bei Tageslicht in vollentsalztem Wasser bzw. in Trinkwasser gelagert. Der YI nach der Lagerung in Wasser wurde  
bestimmt.

[§ 151 Abs. 1 Nr. 1 und 2, 1 DIN 6167 – 1 DIN 5033 bei Normaldruck; D65 und 10% Normalbeschleunigung bestimmt;

[0145] Der YI wurde nach DIN 6167 und DIN 5033 bei Normallicht D65 und 10°-Normalbeobachter bestimmt.

[0146] Ein YI von null bedeutet, daß der Probekörper rein weiß ist. Negative YI-Werte bedeuten, daß der Probekörper blaustrichig ist (je negativer YI, umso blauer), was vom menschlichen Auge jedoch als besonders intensives Weiß wahrgenommen wird. Positive YI-Werte bedeuten, daß der Probekörper grünlich ist (je positiver YI, umso gelber). Je pos-

60 genommen wird. Positive YI-Werte bedeuten, daß der Probekörper gelöstichig ist (je positiver YI, umso gelber). Je negativer der YI, desto weißer erscheint der Probekörper dem Betrachter, je positiver der YI, desto gelber erscheint er ihm. [0147] Die Tabellen 1 und 2 fassen die Zusammensetzung der Formmassen und die Meßwerte zusammen. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf das stabilisierte Polyolefin (Polyolefin + Lichtstabilisator). VE-Wasser bedeutet vollentsalztes Wasser. V bedeutet zum Vergleich, nb bedeutet nicht bestimmt.

# DE 100 58 290 A 1

Tabelle 1

stabilisiertes Polyethylen

Bsp.	Stabili-sator	Konz. [Gew.-%]	YI vor und nach Lagerung in			
			VE-Wasser		Trinkwasser	
			vorher	100 h	vorher	100 h
1 V	ohne	-	-2,47	-0,94	-2,47	-1,54
2	a1	0,25	-0,02	+0,96	-0,02	-0,34
3	a2	0,25	-3,57	-0,97	-3,57	-2,62
4	a3	0,25	-1,86	-0,62	-1,86	-1,09
5	c1	0,25	-1,2	-1,0	-1,2	-1,0
6	d1	0,25	-3,0	-2,5	-3,0	-2,7
7 V	V1	0,25	+3,51	+43,87	+7,51	+30,27
8 V	V2	0,25	+5,05	+15,42	+11,05	+14,39
9	a1	0,5	-1,01	+2,16	-1,01	+0,46
10	a2	0,5	-2,34	-1,29	-2,34	-1,00
11	a3	0,5	-1,83	-0,71	-1,83	-1,27
12	c1	0,5	+0,2	+2,8	+0,2	+2,4
13	d1	0,5	-2,8	-2,6	-2,8	-2,0
14 V	V1	0,5	+3,64	+44,87	+3,64	+32,07
15 V	V2	0,5	+6,90	+17,42	+6,90	+9,39

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle 2

stabilisiertes Polypropylen

Bsp.	Stabili-sator	Konz. [Gew.-%]	YI vor und nach Lagerung in			
			VE-Wasser		Trinkwasser	
			vorher	100 h	vorher	100 h
16 V	ohne	-	+5,74	+7,08	+5,74	+7,33
17	a1	0,25	+8,10	+8,36	+8,10	+7,60
18	a2	0,25	+1,10	+2,42	+1,10	+2,38
19	a3	0,25	+7,80	+7,78	+7,80	+7,60
20	c1	0,25	+8,50	+8,70	+8,50	+8,60
21	d1	0,25	+4,50	+5,00	+4,50	+5,20
22 V	V1	0,25	+13,87	+18,33	+13,87	+16,75

40

45

50

55

60

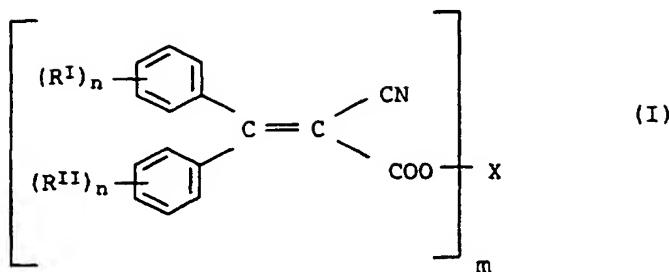
65

5	Bsp.	Stabili-sator	Konz. [Gew.-%]	YI vor und nach Lagerung in			
				VE-Wasser		Trinkwasser	
				vorher	100 h	vorher	100 h
23 V	V2	0,25	+15,20	+19,77	nb	nb	
24	a1	0,5	+8,26	+10,33	+8,50	+8,55	
25	a2	0,5	+1,43	+3,70	+1,43	+3,40	
26	c1	0,5	+10,20	+10,80	+10,20	+11,40	
27	d1	0,5	+8,00	+9,10	+8,00	+8,10	
28 V	V1	0,5	+12,33	+16,63	+12,33	+15,68	
29 V	V2	0,5	+14,27	+20,89	+14,27	+18,47	

- 20 [0148] Die Tabellen zeigen für Polyethylen (Beispiele 1 V bis 15 V) und Polypropylen (Beispiele 16 V bis 29 V) übereinstimmend, daß das erfundungsgemäß Verfahren stabilisierte Polyolefine liefert, die bei Einwirkung von Wasser deutlich weniger vergilben als die nach dem Stand der Technik stabilisierten Polyolefine.
- 25 [0149] Erstens ist die Eigenfarbe der erfundungsgemäßen Polyolefine vor der Wasserlagerung deutlich geringer als die Eigenfarbe der Polyolefine des Standes der Technik: bei 0,25 Gew.-% Stabilisatorkonzentration in Polyethylen ist der YI vor Wasserlagerung (VE-Wasser) beim erfundungsgemäßen Polymer im Bereich von 0 bis -3 (Beispiele 2 bis 6), beim nicht erfundungsgemäßen Polymer im Bereich von +3,5 bis +5 (7 V und 8 V). Bei 0,5 Gew.-% Stabilisatorkonzentration in Polyethylen ist der YI beim erfundungsgemäßen Polymer im Bereich von 0 bis -3 (9 bis 13), beim nicht erfundungsgemäßen Polymer im Bereich +3,6 bis +7 (14 V und 15 V).
- 30 [0150] Bei 0,25 Gew.-% Stabilisatorkonzentration in Polypropylen ist der YI vor Wasserlagerung beim erfundungsgemäßen Polymer im Bereich von +1 bis +8,5 (17 bis 21), beim nicht erfundungsgemäßen Polymer im Bereich von +13,8 bis +15 (22 V und 23 V). Bei 0,5 Gew.-% Stabilisatorkonzentration in Polypropylen ist der YI beim erfundungsgemäßen Polymer im Bereich von +1 bis +8 (24 bis 27), beim nicht erfundungsgemäßen Polymer im Bereich von +12 bis +14 (28 V und 29 V).
- 35 [0151] Die Eigenfarbe der erfundungsgemäßen Formmassen ist demnach weißer als die Eigenfarbe der nicht erfundungsgemäßen Formmassen.
- [0152] Zweitens ist eine Vergilbung bei Einwirkung von Wasser bei den erfundungsgemäßen Polyolefinen nicht feststellbar oder nur schwach ausgeprägt: nach 100 Stunden Lagerung in Wasser verändert sich der YI der erfundungsgemäßen Formmassen
- 40 – beim Polyethylen um etwa 1 bis 3 YI-Einheiten, bei den meisten erfundungsgemäßen Beispielen sogar um weniger als 1 YI-Einheit,  
– beim Polypropylen um etwa 0 bis 2 YI-Einheiten, in den meisten erfundungsgemäßen Beispielen sogar um weniger als 1 YI-Einheit.
- 45 [0153] Dagegen verändern 100 Stunden Lagerung in VE-Wasser bei den nicht erfundungsgemäßen Formmassen den YI  
– beim Polyethylen um etwa 10 YI-Einheiten (Beispiele 8 V und 15 V) bzw. sogar um etwa 40 YI-Einheiten (Beispiel 7 V und 40 V) in positiver Richtung, also stärkerer Vergilbung,  
– beim Polypropylen um etwa 4 bis 6 YI-Einheiten (Beispiele 22 V, 23 V, 28 V und 29 V) in positiver Richtung, also stärkerer Vergilbung.
- 50 [0154] Die erfundungsgemäßen Formmassen vergilben demnach unter Einwirkung von Wasser nicht oder nur wenig, wogegen die nicht erfundungsgemäßen Formmassen stark vergilben.
- 55 [0155] Die Überlegenheit der erfundungsgemäß stabilisierten Polyolefine zeigt sich sowohl in entionisiertem Wasser (VE-Wasser) als auch in ionenhaltigem Wasser (Trinkwasser), ist also unabhängig von der Art des Wassers.

## Patentansprüche

- 60 1. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind, und die gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisiert sind, bei dem man dem Polyolefin Lichtstabilisatoren zufügt, **durch gekennzeichnet**, daß die Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den nachstehenden Verbindungen a) bis d)  
a) Cyanoacrylsäureestern der Formel I



mit

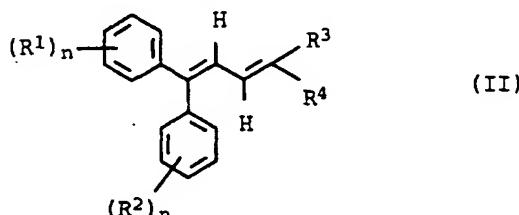
R¹ und R² Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,

X Ethyl, 2-Ethylhexyl, Pentaerythrityl, Propan-1,2,3-triyl, Polyalkylenglycolrest,

n ganze Zahl von 0 bis 3,

m ganze Zahl von 1 bis 4,

b) 4,4-Diarybutadienen der Formel II



in der das Dienensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁵)=O, O=S(-OR⁵)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁶R⁷, CN, O=S(-R⁶)=O, O=S(-OR⁶)=O, R⁷O-P(-OR⁵)=O C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalke-nyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Hete-

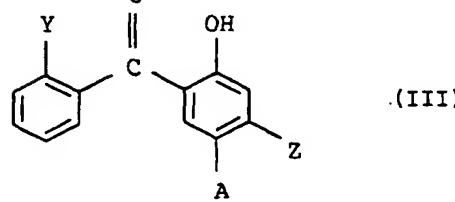
roaryl, gegebenenfalls substituiert;

R⁵ bis R⁸ Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Cy-  
cloalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3,

wobei die Variablen R³ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebun-  
den sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann,

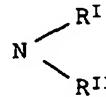
c) Benzophenonen der Formel III



mit

Y Wasserstoff, COOR¹ oder OH,

Z OR¹ oder

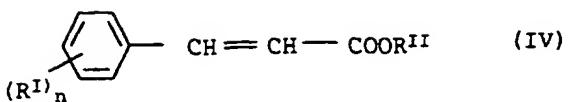


A Wasserstoff oder SO<sub>3</sub>H,

wobei R¹ und R² die bei a) angegebene Bedeutung haben, und

d) Zimtsäureestern der Formel IV

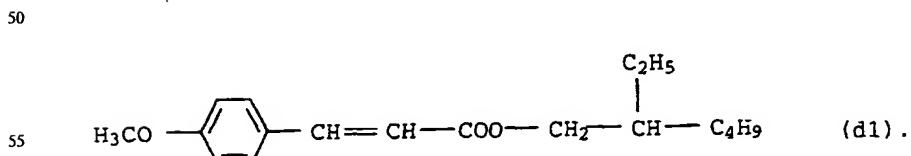
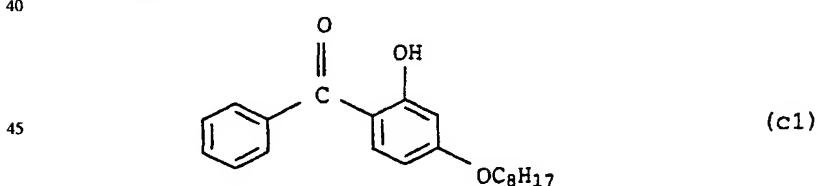
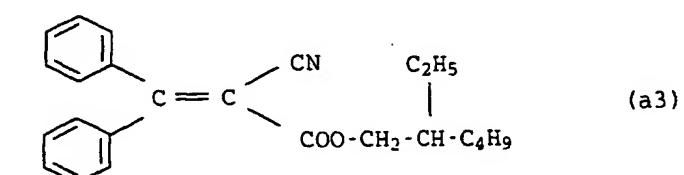
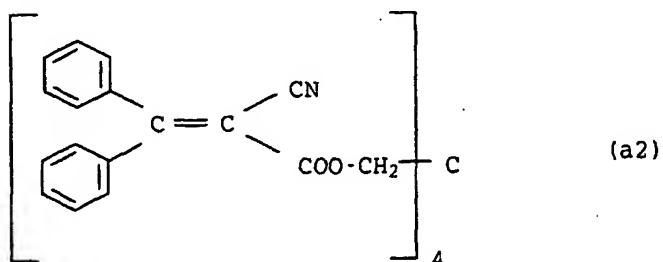
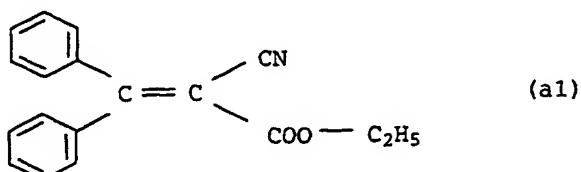
DE 100 58 290 A 1



wobei  $R^1$ ,  $R^n$  und  $n$  die bei a) angegebene Bedeutung haben.

- wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und n die bei a) angegebene Bedeutung haben.

  2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefine ausgewählt sind aus Homo- und Copolymeren des Ethylens sowie Homo- und Copolymeren des Propylens.
  3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den nachstehenden Verbindungen a1), a2), a3), c1) und d1)



- 60 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lichtstabilisatoren in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das stabilisierte Polyolefin, zufügt.  
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polyolefin weitere Stabilisatoren zufügt, ausgewählt aus den Gruppen  
a') alkylierte Monophenole,  
b') Alkylthiomethylphenole,  
c') Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone,  
d') Tocopherole,  
e') hydroxylierte Diphenylthioether,  
f') Alkylidienbisphenole,  
g') O-, N- und S-Benzylverbindungen,  
h') aromatische Hydroxybenzylverbindungen,

# DE 100 58 290 A 1

i') Triazinverbindungen,  
j') Benzylphosphonate,  
k') Acylaminophenole,  
l') Ester der  $\beta$ -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure,  $\beta$ -(5-Tert.-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure,  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure und 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl-essigsäure,

m') Amide der  $\beta$ -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, 5

n') Ascorbinsäure und deren Derivate,

o') Antioxidantien auf Basis von Aminverbindungen,

p') Phosphite und Phosphonite, 10

q') 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole,

r') schwefelhaltige Peroxidfänger bzw. schwefelhaltige Antioxidantien

s') 2-Hydroxybenzophenone,

t') Ester der unsubstituierten und substituierten Benzoësäure,

u') Acrylate, 15

v') sterisch gehinderte Amine,

w') Oxamide und

x') 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine.

6. Verfahren zur Verminderung der Vergilbung von gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisierten Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den Verbindungen a) bis d) wie definiert in Anspruch 1. 20

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den Verbindungen a1), a2), a3), c1) und d1) wie definiert in Anspruch 3.

8. Bei Einwirkung von Wasser vergilbungsbeständige, gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisierte Polyolefine, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5. 25

9. Formkörper, Folien und Schäume aus den Polyolefinen gemäß Anspruch 8.

10. Verwendung von Lichtstabilisatoren, ausgewählt aus den Verbindungen a) bis d) wie definiert in Anspruch 1, in Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**